

(4)

L1 ANSWER 2 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN
AN 2001-608936 [70] WPINDEX

DNC C2001-181215

TI Manufacture of chloro compounds such as imidoyl chloride, involves chlorinating acid, alcohol or carbonyl carbon in sulfolane and/or sulfolene solvent using phosphorous chlorinated agent.

DC E19

PA (NISE-N) NIPPON SEIKA KK

CYC 1

PI JP 2001172248 A 20010626 (200170)* 9 C07C257-02 <--

ADT JP 2001172248 A JP 1999-353796 19991214

PRAI JP 1999-353796 19991214

IC ICM C07C257-02

ICS C07B043-00; C07C231-08; C07C235-56; C07D213-85; C07D237-12;
C07D237-30

AB JP2001172248 A UPAB: 20011129

NOVELTY - An acid, alcohol or carbonyl carbon is chlorinated using phosphorous chlorinated agent in sulfolane and/or sulfolene solvent.

USE - For manufacturing chloro compounds such as imidoyl chloride, chlorinated iminium salts, dichloro phthalazine or dichloro pyridazine (claimed).

ADVANTAGE - Candy-like phosphorous compound of high viscosity is dissolved in the solvent, and reacts with the other raw material without precipitating and settling.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: E06-D07; E07-D11; E10-A08C; E10-A12C1; E10-A18A; E10-A20A

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(4)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172248

(P 2 0 0 1 - 1 7 2 2 4 8 A)

(43) 公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C07C257/02	C07C257/02		4C055
C07B 43/00	C07B 43/00		4H006
C07C231/08	C07C231/08		
235/56	235/56		
C07D213/85	C07D213/85		

審査請求 未請求 請求項の数12 ○ L (全9頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-353796

(22) 出願日 平成11年12月14日(1999.12.14)

(71) 出願人 000231497

日本精化株式会社

大阪府大阪市中央区備後町2丁目4番9号

(72) 発明者 上野 敏哉

兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精化株式会社研究所内

(72) 発明者 本田 知宏

兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精化株式会社研究所内

(72) 発明者 木村 吉一

兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精化株式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イミドイルクロライド類の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】オキシ塩化リンを用いてクロル化反応を行う際、オキシ塩化リンが反応してリン酸化合物が副生する。このリン化合物は粘度の高いアメ状物質であり、条件によっては固化し、そのためオキシ塩化リンを固体原料クロル化などの工業的な生産に用いる上では、操作性が非常に悪くなる。このリン酸化合物は、アルコールなどの極性溶剤以外の有機溶剤との相溶性が悪く、またアルコールはオキシ塩化リンと反応してしまうため適切な溶剤がない。そのためオキシ塩化リンを固体原料のクロル化などに使用する際の適切な溶剤を見つける。

【解決手段】オキシ塩化リンを固体原料のクロル化等に使用する際にスルホランあるいはスルホレンを溶剤として使用することにより、アメ状のリン化合物を溶解させ、析出・沈降することなく反応を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リン系クロル化剤を使用して酸あるいはアルコールあるいはカルボニル炭素のクロル化によりクロル化合物を製造する時にスルホランおよび／またはスルホレンを溶剤に用いるクロル化合物の製造方法。

【請求項2】リン系クロル化剤がオキシ塩化リンである請求項1に記載のクロル化合物の製造方法。

【請求項3】クロル化合物がイミドイルクロライド類である請求項1に記載のクロル化合物の製造方法。

【請求項4】リン系クロル化剤がオキシ塩化リンである請求項3に記載のクロル化合物の製造方法。 10

【請求項5】クロル化合物がクロル化イミニューム塩類である請求項1に記載のクロル化合物の製造方法。

【請求項6】リン系クロル化剤がオキシ塩化リンである請求項5に記載のクロル化合物の製造方法。

【請求項7】クロル化合物がジクロロフタラジン類又はジクロロピリダジン類である請求項1に記載のクロル化合物の製造方法。

【請求項8】リン系クロル化剤がオキシ塩化リンである請求項7に記載のクロル化合物の製造方法。

【請求項9】リン系クロル化剤を使用してイミドイルクロライド類を製造し、取り出さずに新たな反応を行い化合物を製造する時にスルホランおよび／またはスルホレンを溶剤に用いる化合物の製造方法。

【請求項10】リン系クロル化剤がオキシ塩化リンである請求項9に記載の化合物の製造方法。

【請求項11】リン系クロル化剤を使用してクロル化イミニューム塩類を製造し、取り出さずに新たな反応を行い化合物を製造する時にスルホランおよび／またはスルホレンを溶剤に用いる化合物の製造方法。 30

【請求項12】リン系クロル化剤がオキシ塩化リンである請求項11に記載の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤を使用して酸あるいはアルコールあるいはカルボニル炭素のクロル化反応を行う時に、反応溶剤にスルホランおよび／またはスルホレンを用いて反応を行うことを特徴とする。

【従来の技術】オキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤を用いてクロル化反応を行う際、オキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤が反応してリン酸化合物が副生する。このリン酸化合物は粘度の高いアメ状物質であり、条件によっては固化することが知られている。そのためオキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤を固体原料のクロル化などの工業的な生産に用いる上では、操作性が非常に悪くなる。このリン酸化合物は、アルコールなどの極性溶剤以外の有機溶剤との相溶性が悪く、またアルコールはオキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤と反応してしまうため適切な溶剤がなかった。そのためこのような反 40

応では、オキシ塩化リンを溶剤にして五塩化リンをクロル化剤として反応させる (J.Org.Chem., Vol.36, No21, 1971, 3248-3251)。五塩化リンを高温で溶融反応させる (J.Org.Chem., Vol.58, No4, 1993, 844-849)。オキシ塩化リンを過剰に使用し溶剤として用いるなどの方法が用いられている。しかしながらいずれの方法も、過剰に使用したオキシ塩化リン、あるいは五塩化リンから生じるオキシ塩化リンを分解する等の後処理を行う必要がある。過剰のオキシ塩化リンを回収して用いる場合にも、過剰量を全量回収すると、前述のリン酸化合物が固化するため取り扱いができなくなり工業的には生産できない。回収残渣を流動性のある状態で取り扱うためには、オキシ塩化リンを残存させる必要があるため、やはり後処理で分解させる必要があり、工業的には使用し難い。オキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤を固体原料のクロル化などに使用する際に適切な溶剤が望まれていた。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】オキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤を固体原料のクロル化等に使用する際に適切な溶剤を探索し、工業的な生産方法を見だしした。

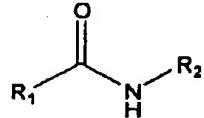
【0003】

【課題を解決するための手段】スルホランあるいはスルホレンを溶剤として使用することにより、アメ状のリン化合物を溶解させ、析出・沈降することなく反応を行う。

【0004】一般式(1)

【0005】

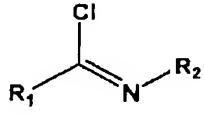
【化1】



【0006】一般式(2)

【0007】

【化2】



本発明においてイミドイルクロライド類とは、一般式(1)のモノアミドをクロル化して得られる一般式(2)で示されるイミドイルクロライド類【式中R1, R2は、水素原子、分岐あるいは置換されても良い飽和または不飽和炭素鎖脂肪族【置換基はハロゲン原子, S O 2 C H 3, S C H 3, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホ

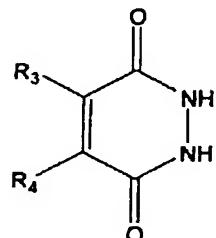
ニル基, イミドイル基, NO₂ー基, CO₂ー基, CO C₁ー基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], 置換されてもよいフェニル基 [置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂ー基, CO₂ー基, COC₁ー基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], 置換されてもよいピリジル基 [置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂ー基, CO₂ー基, CO C₁ー基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され; 一置換あるいは多置換でも良い], 置換されてもよいチエニル基 [置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂ー基, CO₂ー基, COC₁ー基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], 置換されてもよいフリル基 [置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂ー基, CO₂ー基, CO C₁ー基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], -Q-置換フェニル基 [Qは分岐あるいは置換されても良い飽和または不飽和炭素鎖を表し [置換基はハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルキル基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, フェニル基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂ー基, CO₂ー基, CO C₁ー基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], -Q-置換フェニル基 [Qは分岐あるいは置換されても良い飽和または不飽和炭素鎖を表し

C1-基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い]、フェニル基の置換基は、分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基、ハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC1-基、ピリジル基、チエニル基、フリル基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い]、-Q-置換ヘテロ環[Qは分岐してもよい飽和または不飽和炭素鎖を表し[置換基はハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、フェニル基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC1-基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い]、ヘテロ環はピリジン環、チオフェン環、チアゾール環、ピリダシン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピラゾール環、イソオキサゾール環またはイミダゾール環を表し、ヘテロ環の置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基、ハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC1-基、ピリジル基、チエニル基、フリル基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い]。また、R1、R2は炭素あるいは他のヘテロ元素を経由して閉環していてもよい]、あるいは

【0008】一般式(3)

[0 0 0 9]

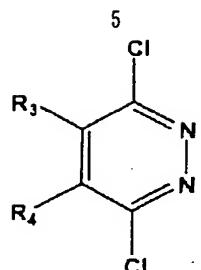
【化3】



[0 0 1 0] 一般式 (4)

[0011]

[14]



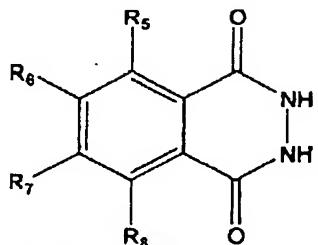
CH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], -Q-置換フェニル基
[Qは分岐あるいは置換されても良い飽和または不飽和炭素鎖を表し [置換基はハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルキル基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, フェニル基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い]、フェニル基の置換基は、分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子,
SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], -Q-置換ヘテロ環 [Qは分岐しても良い飽和または不飽和炭素鎖を表し [置換基はハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, CH₃, アミノ基, アルキル基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, フェニル基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い]、ヘテロ環はピリジン環, チオフェン環, チアゾール環, ピリダジン環, ピラジン環, ピリミジン環, ピラゾール環, イソオキサゾール環またはイミダゾール環を表し、ヘテロ環の置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い]. また, R₁, R₂は炭素あるいは他のヘテロ元素を経由して閉環

していてもよい】、または、

【0012】一般式(5)

[0 0 1 3]

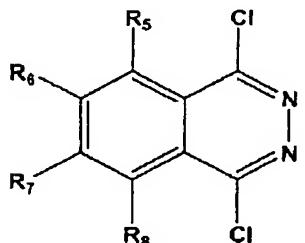
【化5】



〔0014〕一般式(6)

[0 0 1 5]

【化 6】



一般式(5)のフタル酸ヒドラジド誘導体をクロル化して得られる一般式(6)で示されるジクロロフタラジン類〔式中R₅, R₆, R₇, R₈は、水素原子、分岐あるいは置換されてもよい飽和または不飽和炭素鎖脂肪族〔置換基はハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でもよい〕, 置換されてもよいフェニル基〔置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でもよい〕, 置換されてもよいピリジル基〔置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でもよい〕, 置換されてもよいピリジル基〕

基, CO₂-基, COCl-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], 置換されてもよいチエニル基 [置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フェノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベ

10 ンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂ー基, CO₂ー基, COC₁ー基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良

い]，置換されてもよいフリル基 [置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基，ハロゲン原子， SO_2CH_3 ， SCH_3 ，アミノ基，アルコキシ基，アルコキシアルコキシ基，アルコキシカルボニル基，アミノカルボニル基，シアノ基，シクロアルキル基，ハロアルコキシ基，ハロアルキル基，フェノキシ基，ベンジル基，ベンジルオキシ基，ベンゾイル基，ベンゼンスルホニル基]

20 基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COCl-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], -Q-置換

フェニル基 [Qは分岐あるいは置換されても良い飽和または不飽和炭素鎖を表し [置換基はハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルキル基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, フェニル基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベン

30 ゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂基, CO₂基, COCl基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い]、フェニル基の置

40 ○2-基, ○OC1-基, ヒリシル基, テエール基, ノリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], -Q-置換ヘテロ環 [Qは分岐しても良い飽和

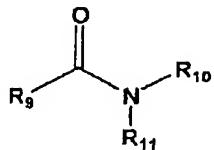
または不飽和炭素鎖を表し、置換基はハロゲン原子、S O 2 C H 3、S C H 3、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、フェニル基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基、イミドイル基、N O 2 基、C O 2 基、C O C 1 基から任意に選択さ

れ、一置換あるいは多置換でも良い]、ヘテロ環はピリジン環、チオフェン環、チアゾール環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピラゾール環、イソオキサゾール環またはイミダゾール環を表し、ヘテロ環の置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基、ハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベ
10ンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC₁-基、ピリジル基、チエニル基、フリル基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い]。また、隣り合う炭素から炭素あるいはその他のヘテロ元素を経由して閉環していてもよい]などがあげられる。

【0016】一般式(7)

【0017】

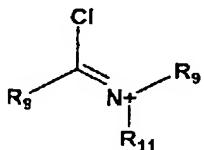
【化7】



【0018】一般式(8)

【0019】

【化8】



クロル化イミニューム塩類とは、一般式(7)の2級アミドをクロル化して得られる塩類であり、一般式(8)で示される【式中R9、R10、R11は、水素原子、分岐あるいは置換されてもよい飽和または不飽和炭素鎖脂肪族【置換基はハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベ
40ンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC₁-基、ピリジル基、チエニル基、フリル基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い】、置換されてもよいフェニル基【置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基、ハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベ
50ンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、C

シ基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC₁-基、ピリジル基、チエニル基、フリル基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でもよい飽和または不飽和アルキル基、ハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベ
10ンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC₁-基、ピリジル基、チエニル基、フリル基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い】、置換されてもよいチエニル基【置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基、ハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベ
20ンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC₁-基、ピリジル基、チエニル基、フリル基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い】、置換されてもよいフリル基【置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基、ハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベ
30ンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC₁-基、ピリジル基、チエニル基、フリル基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い】、置換されてもよいフェニル基【置換基はハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベ
40ンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、CO₂-基、COC₁-基から任意に選択され、一置換あるいは多置換でも良い】、フェニル基の置換基は、分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基、ハロゲン原子、SO₂CH₃、SCH₃、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、シクロアルキル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジルオキシ基、ベンゾイル基、ベ
50ンゼンスルホニル基、イミドイル基、NO₂-基、C

○2-基, COC1-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], -Q-置換ヘテロ環 [Qは分岐しても良い飽和または不飽和炭素鎖を表し [置換基はハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルキル基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, フエニル基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC1-基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い]、ヘテロ環はピリジン環, チオフェン環, チアゾール環, ピリダジン環, ピラジン環, ピリミジン環, ピラゾール環, イソオキサゾール環またはイミダゾール環を表し、ヘテロ環の置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC1-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い]。また、R₁, R₂は炭素あるいは他のヘテロ元素を経由して閉環していてもよい]。

【0020】本発明においてリン系クロル化剤とは、例えばオキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リンなどがあげられる。

【0021】使用するオキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤は原料1モルに対して0.3モル以上好ましくは1~1.0モル使用して反応を行う。

【0022】反応温度は、20℃から160℃好ましくは30℃から100℃である。

【0023】溶剤として使用するスルホランおよび／またはスルホレンの量は原料に対して0.1重量倍以上好ましくは0.5～1.0重量倍である。これより多くてもよいが経済性、後処理の容易さの点で問題がある。反応液とアルカリ塩の水溶液もしくはアルカリ塩類を水中に同時に投入するなどいすれの方法を用いても良い。

【0024】反応後そのまま後処理を行うあるいは、過剰に加えたオキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤を減圧回収した後に後処理を行う。後処理方法には水中あるいはアルカリ塩類など無機塩類を溶解した水中に分散し結晶をろ過捕集する、または有機溶剤を用いて抽出する。有機溶剤と水の2相系に分散し結晶として捕集する、または有機溶剤中に抽出する。有機溶剤に溶解して水中あるいはアルカリ塩類など無機塩類を溶解した水中に分散し結晶をろ過捕集する、あるいは有機溶剤中に抽出する。あるいは有機溶剤中に抽出するなどの方法を用

いても良い。反応後 pH 5～10 の弱酸性から弱アルカリ性になるようにアルカリ塩類を投入した後、水中に分散する。反応液とアルカリ塩の水溶液もしくはアルカリ塩類を水中に同時に投入するなどいずれの方法を用いても良い。

【0025】有機溶剤として用いられるものとしては、
例えはベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、リグロイン、シクロヘキサンなどの炭化水素溶剤、クロロホルム、塩化メチレン、
10 ジクロロエタン、トリクロロエチレン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のカルボン酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、ジオキサン、THF、ジメチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類である。あるいはそれらの混合溶剤
20 としても使用できる。

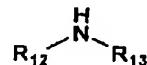
【0026】後処理時に加えるアルカリとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アンモニアなどが使用できる。

【0027】クロル化反応を行いイミドイルクロライド類を製造し、取り出さずに新たな反応を行い化合物を製造することも可能である。

【0028】一般式(9)

[0029]

30 【化9】



例えば一般式(9)で示されるアミン類との縮合反応

〔式中 R₁ 2, R₁ 3 は、水素原子、分岐あるいは置換されても良い飽和または不飽和炭素鎖脂肪族〔置換基はハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フェノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基,

ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂基, CO₂基, COCl基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], 置換されてもよいフェニル基 [置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂基]

基, CO₂-基, COC₁-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], 置換されてもよいピリジル基 [置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], 置換されてもよいチエニル基 [置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], -Q-置換フェニル基

[Qは分岐あるいは置換されても良い飽和または不飽和炭素鎖を表し [置換基はハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルキル基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, フェニル基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], フェニル基の置換基は、分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い] , -Q-置換フェニル基

に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], -Q-置換ヘテロ環 [Qは分岐しても良い飽和または不飽和炭素鎖を表し [置換基はハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルキル基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, フェニル基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], ヘテロ環はピリジン環, チオフェン環, チアゾール環, ピリダジン環, ピラジン環, ピリミジン環, ピラゾール環, イソオキサゾール環またはイミダゾール環を表し、ヘテロ環の置換基は分岐してもよい飽和または不飽和アルキル基, ハロゲン原子, SO₂CH₃, SCH₃, アミノ基, アルコキシ基, アルコキシアルコキシ基, アルコキシカルボニル基, アミノカルボニル基, シアノ基, シクロアルキル基, ハロアルコキシ基, ハロアルキル基, フエノキシ基, ベンジル基, ベンジルオキシ基, ベンゾイル基, ベンゼンスルホニル基, イミドイル基, NO₂-基, CO₂-基, COC₁-基, ピリジル基, チエニル基, フリル基から任意に選択され, 一置換あるいは多置換でも良い], あるいはアルコール類との縮合反応などがあげられる。

【0030】クロル化反応を行いクロル化イミニューム塩類を製造し、取り出さずにピールスマイヤ反応やクロル化などを行い新たな化合物を製造することも可能である。

【0031】

30 【実施例】次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0032】実施例1

攪拌機及び還流冷却器、温度計を備えた500mLガラス製反応器に6-オキソ-1, 6-ジヒドロピリジン-3-カルボニトリル120gとスルホラン120gを加え、オキシ塩化リン92gを滴下した。次に80℃まで昇温して3時間反応を行った。減圧にて過剰のオキシ塩化リンを回収し反応液を得た。氷水500g中にこの反応液を滴下して結晶物をろ過捕集後乾燥して6-クロロニコチノニトリル130gを得た。

【0033】実施例2

攪拌機及び還流冷却器、温度計を備えた500mLガラス製反応器に1, 4-ジオキソ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフラジン-6-カルボキサミド50gとスルホラン200gを入れ、オキシ塩化リン190gを滴下する。70℃まで昇温して6時間反応を行った。減圧にて過剰のオキシ塩化リンを回収し反応液を得た。氷水500g中にこの反応液を滴下して結晶物をろ過捕集した。この結晶を乾燥して純度80%の1, 4-ジクロロフラジンカルボニトリル54gを得た。

【0034】実施例3

搅拌機及び還流冷却器、温度計を備えた500mLガラス製反応器に1, 4-ジオキソ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフラジン-6-カルボキサミド50gとスルホラン200gを入れ、オキシ塩化リン190gを滴下する。70℃まで昇温して6時間反応を行った。減圧にて過剰のオキシ塩化リンを回収し反応液を得た。炭酸水素ナトリウム118gを加えた水500g中にこの反応液を滴下して結晶物をろ過捕集した。滴下中のpHは8~9であった。この結晶を乾燥してHPLCにより定量分析1, 4-ジクロロフラジンカルボニトリル49gを含んでいた(收率90%)。

【0035】実施例4

搅拌機及び還流冷却器、温度計を備えた500mLガラス製反応器に6-メチル-2, 3-ジヒドロフラジン-1, 4-ジオン50gとスルホラン200gを入れ、オキシ塩化リン130gを滴下する。70℃まで昇温して6時間反応を行った。減圧にて過剰のオキシ塩化リンを回収し反応液を得た。炭酸ナトリウム46gを加えた水500g中にこの反応液を滴下して結晶物をろ過捕集した。滴下中のpHは9であった。この結晶を乾燥してHPLCにより定量分析を行ったところ1, 4-ジクロロ-6-メチルフラジン57gを含んでいた(收率94%)。

【0036】実施例5

搅拌機及び還流冷却器、温度計を備えた500mLガラス製反応器に4-メトキシ-N-フェニルベンザミド50gとスルホラン150gを入れ、オキシ塩化リン51gを滴下する。70℃まで昇温して6時間反応を行った。減圧にて過剰のオキシ塩化リンを回収し反応液を得

10

20

30

た。氷冷した50%モノメチルアミン水溶液200g中にこの反応液を滴下して結晶物をろ過捕集した。この結晶を乾燥して4-メトキシ-N-メチル-N'-フェニルベンザミド41gを得た。

【0037】実施例6

搅拌機及び還流冷却器、温度計を備えた500mLガラス製反応器に6-メチル-2, 3-ジヒドロフラジン-1, 4-ジオン50gとスルホラン200gを入れ、オキシ塩化リン130gを滴下する。70℃まで昇温して6時間反応を行った。減圧にて過剰のオキシ塩化リンを回収し反応液を得た。氷水500g中にこの反応液を滴下して結晶物をろ過捕集した。この結晶を乾燥して1, 4-ジクロロ-6-メチルフラジン57gを得た。

【0038】実施例7

搅拌機及び還流冷却器、温度計を備えた500mLガラス製反応器に1, 2-ジヒドロピリダジン-3, 6-ジオン50gとスルホレン50gを入れ、オキシ塩化リン205gを滴下する。70℃まで昇温して6時間反応を行った。減圧にて過剰のオキシ塩化リンを回収し反応液を得た。氷水500g中にこの反応液を滴下して結晶物をろ過捕集した。この結晶を乾燥して3, 6-ジクロロピリダジン60gを得た。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、オキシ塩化リンなどのリン系クロル化剤を用いてクロル化反応を行うに際し、スルホランまたは/およびスルホレンを溶剤に使用することにより、アメ状のリン化合物を溶解させ、析出・沈降することなく反応が行え、操作性にすぐれた工業的製造法を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.¹
C 07 D 237/12
237/30

識別記号

F I
C 07 D 237/12
237/30

データコード(参考)

(72)発明者 北沢 貞哉
兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精
化株式会社研究所内
(72)発明者 木村 修
兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精
化株式会社研究所内

Fターム(参考) 4C055 AA01 BA02 BA39 CA02 CA59
DA01
4H006 AA02 AC30 BB22 BB23 BC10
BC19 BE54 BJ50 BM10 BM72
BU46

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.